COMPTE RENDU

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JANVIER 1867.

PRÉSIDENCE DE M. CHEVREUL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Sur le verre; par* **M. J. Pelouze** (1).

« Le verre dont il est question dans la première partie de cette Note est formé de silice, de soude et de chaux; mais, comme on l'obtient dans des creusets en argile, il contient un peu d'alumine et d'oxyde de fer. Cette dernière base provient aussi du sable, du calcaire et du fondant (carbonate ou sulfate de soude). Enfin, on y rencontre encore et toujours, comme je l'ai dit ailleurs, une petite quantité de sulfate de soude.

» La soude qui sert de fondant au sable et à la chaux est fournie tantôt par le carbonate, tantôt par le sulfate de soude. Dans le premier cas, la composition est ordinairement la suivante :

Sable blanc	290
Carbonate de soude	100
Carbonate de chaux	50

ce qui donne un verre formé de :

Silice	77,04
Soude	15,51
Chaux	7,41

---

(1) L'Académie a décidé que ce Mémoire, quoique dépassant les limites réglementaires, serait reproduit en entier au *Compte rendu*.

» Dans le second cas, la composition est faite avec :

Sable blanc	270
Sulfate de soude	100
Carbonate de chaux	100
Charbon de bois	6 à 8

ce qui fournit un verre formé de :

Silice	73,05
Soude	11,79
Chaux	15,16

» Ces deux verres sont ceux qu'on fabrique dans les glaceries de Saint-Gobain.

» Il était intéressant, aussi bien sous le rapport industriel qu'au point de vue théorique, de rechercher combien on pourrait introduire de sable dans ce verre.

» Les qualités extraordinairement réfractaires des creusets, et la température excessivement élevée des fours mis à ma disposition, me permettaient de tenter ces expériences, dont le résultat, quel qu'il fût, devait être intéressant.

» Je n'entrerai pas ici dans les détails des essais que j'ai tentés; je me bornerai à dire que j'ai pu élever successivement la proportion de sable jusqu'à 400 parties, au lieu de 270 et 290.

» Le verre fait avec 400 parties de sable, 100 de carbonate de soude et 50 de carbonate de chaux est formé de :

Silice	82,24
Soude	12,01
Chaux	5,75
	100,00

» Celui qui a été fabriqué avec 400 de sable, 100 de sulfate de soude et 100 de carbonate de chaux est formé de :

Silice	80,07
Soude	8,73
Chaux	11,20
	100,00

» Si, au lieu de 400, on emploie seulement 350 parties de sable pour 100 de sulfate de soude et 100 de carbonate de chaux, le verre présente la composition suivante :

Silice	77,80
Soude	9,70
Chaux	12,50
	100,00

» On a fait une glace de 12 mètres de superficie et de 11 à 12 millimètres d'épaisseur, dans les conditions du travail journalier d'un four à gaz, avec la composition suivante, qui est la même que la précédente :

Sable de Chamery	350^{kil}
Sulfate de soude	100
Carbonate de chaux	100
Arsenic	1
Calcin	0
Charbon	6,5

» Ce mélange a été introduit dans un pot bien placé dans le four. La première fonte a duré environ une heure et demie de plus que dans les pots voisins; à la fin de la deuxième fonte, le retard était à peu près d'une heure. Il n'a pas été fait de troisième enfournement. Au moment de la coulée, le verre n'était pas fin et contenait beaucoup de *pierres de sable*. Le pot a été laissé dans le four et a supporté la chaleur du travail suivant. Au moment du troisième enfournement des autres creusets, le verre était fin et le pot a reçu un peu de composition.

» Ce verre a fait la première glace; il était notablement plus dur que celui des pots voisins, bien transparent, mais renfermant quelques *pierres de sable*. Le pot a été remis au four, puis jeté après la coulée. Le verre adhérent aux parois était, après le refroidissement, entièrement laiteux; un morceau trouvé sur le chariot à rouleau était légèrement opalin. La glace faite avec ce verre a été retirée de la carcaise au bout de quatre jours. Le recuit s'est opéré dans les mêmes conditions que celui des autres glaces.

» Les parties reposant sur les points les plus chauffés de la carcaise avaient subi un commencement de dévitrification annoncé par une teinte opaline; les autres avaient conservé leur transparence.

» Un morceau de cette glace porté à la température à laquelle le verre commence à se ramollir se dévitrifie rapidement et d'une manière complète.

» Quant au verre au carbonate dans la composition duquel on avait introduit 400 parties de sable, il avait été recuit dans une arche, à une température un peu plus élevée que celle de la carcaise, et on l'avait trouvé entièrement opaque et dévitrifié; il ressemblait à du biscuit de por-

celaine. J'ai constaté qu'il ne contenait plus que 3 à 4 millièmes de sulfate de soude, au lieu de 2 pour 100 que renferme, en général, le verre de composition ordinaire. On devait s'attendre à ce résultat.

» M. Baille a bien voulu, à ma prière, examiner sous le rapport de la réfraction, le verre dans la composition duquel entrent 350 parties de silice pure. Ce verre est très-beau, quoique possédant une légère opalescence. Il donne un spectre très-net et les raies sont bien visibles; mais, à défaut du soleil, on n'a pu déterminer que les indices de réfraction de trois raies : l'une rouge, fournie par une étincelle électrique traversant un tube d'hydrogène et coïncidant presque avec la raie C de Frauenhofer; la seconde jaune, donnée par la flamme de l'alcool salé et correspondant à la raie D; la troisième verte, fournie par l'étincelle électrique à travers le tube d'hydrogène et coïncidant avec F. M. Baille a obtenu ainsi les nombres suivants :

Raie rouge............	1,51500	Indice moyen...........	1,520571
Raie jaune.............	1,517543	Coefficient de dispersion...	0,00166
Raie verte............	1,523599		

» Ce verre est donc un crown d'un faible pouvoir réfringent, et par suite très-convenable pour les lentilles de microscope.

» Le verre ordinaire de Saint-Gobain donne les nombres :

Raie rouge.	1,524815	Indice moyen...........	1,530588
Raie jaune.............	1,527430	Coefficient de dispersion...	0,00169
Raie verte..............	1,533746		

» Les deux verres ont donc à peu près la même dispersion; mais le verre chargé de silice est moins réfringent que le crown ordinaire de Saint-Gobain.

» Les expériences sur le recuit du verre très-siliceux ont été faites un grand nombre de fois, et toujours on a obtenu des matières remarquables par la facilité avec laquelle elles se dévitrifient, d'où résulte pour le fabricant l'impossibilité d'augmenter la proportion de sable consacrée par une longue expérience dans la composition du verre à base de soude ou de chaux. S'il la dépassait, ne fût-ce que de quelques centièmes seulement, il courrait le risque de voir son verre devenir galeux ou tout au moins opalin pendant le travail qu'il lui fait subir.

» Si au contraire il mettait moins de sable dans sa composition, il obtiendrait, comme on le sait, un verre ayant moins de tendance à se dévitrifier, et plus fusible, moins dur et plus altérable.

» Il y a une double conséquence à tirer de ces observations, c'est que d'une part les verriers ont depuis longtemps fixé avec une grande habileté les proportions de sable donnant les meilleurs verres, et que de l'autre les matières vitrifiables perdent d'autant plus facilement leur transparence qu'elles sont plus chargées de silice.

Verre à base d'alumine.

» On rencontre l'alumine dans tous les verres, parce que dans toutes les fabriques on se sert exclusivement de creusets d'argile, qui sont attaqués par les *compositions*.

» Les verres communs contiennent en général plus d'alumine que les verres blancs. M. Berthier en a trouvé 10,5 pour 100 dans le verre de Saint-Étienne, et M. Dumas jusqu'à 14 pour 100 dans un autre verre du commerce.

» On attribue généralement à l'alumine la propriété qu'aurait le verre à bouteilles de se dévitrifier plus facilement que le verre d'une composition plus simple, tel que les verres à glace et à vitre. Mais outre qu'il n'est pas démontré que ce défaut existe à un plus haut degré dans le verre à bouteilles, on va voir que l'expérience directe semble plutôt conduire à une conclusion contraire et confirmer l'assertion que j'ai émise, que les phénomènes de dévitrification sont surtout dus, toutes choses égales d'ailleurs, à de fortes proportions de silice.

» J'ai fabriqué un verre d'alumine de la composition la plus simple possible en fondant un mélange de cette base et de silice, au moyen du carbonate de soude.

» J'ai opéré sur 250 parties de sable, 100 de carbonate de soude et 25 d'alumine pure et sèche. Mais il a été impossible d'obtenir un affinage complet, même après avoir maintenu le creuset pendant cent vingt heures dans un four à gaz qu'on a porté à la plus haute température.

» Le verre alumineux est blanc, bien transparent et d'une densité de 2,380; il est donc beaucoup plus léger que le verre à glace. Sa composition est la suivante :

Silice.	75,00
Soude.	17,40
Alumine.	7,60
	108,00

» J'ai fait d'un autre côté des verres d'un travail plus facile en ajoutant

du carbonate de chaux à des mélanges de sable, de carbonate de soude et d'alumine.

» A la composition suivante :

Sable	250
Carbonate de soude	100
Carbonate de chaux	50

j'ai ajouté successivement :

1° Alumine pure et sèche	30	parties.
2° » »	40	»
3° » »	50	»
4° » »	60	»
5° » »	80	»
6° » »	90	»
7° » »	100	»

» Le n° 1 a été laissé au four vingt-quatre heures; il a donné un verre d'une fusion facile, mais d'un affinage assez lent, ce qui tient sans doute à ce que, même à une température élevée, il reste beaucoup plus pâteux que le verre non alumineux.

» J'espérais que l'alumine se comporterait comme l'oxyde de chrome avec lequel elle est isomorphe, et qu'elle se séparerait de la masse vitreuse sous forme de cristaux. Il n'en a pas été ainsi. Le verre est resté homogène et transparent.

» On a exposé des fragments de ce verre à une température suffisante pour les ramollir, de manière à les mettre dans les meilleures conditions de dévitrification. Au bout de quarante-huit heures seulement, on a remarqué des indices certains de dévitrification, mais la masse intérieure restait claire.

» Les n°s 2 et 3 se sont comportés à la fonte et au recuit comme le n° 1.

» Le n° 4 est un peu plus pâteux et un peu plus facile à dévitrifier.

» Le n° 5 ne se distingue plus du verre non alumineux : il semble se dévitrifier moins facilement que le n° 4. Après deux cent quarante heures d'exposition dans une arche chauffée jusqu'à le ramollir, le n° 5 était encore loin d'être dévitrifié, tandis que le verre à glace l'était depuis longtemps et complétement.

» Le n° 6 contient des traces d'alumine non fondue, et on peut le considérer comme le plus alumineux que l'on puisse obtenir avec les matières premières et dans les conditions que j'ai indiquées.

» D'après ces faits, et contrairement à l'opinion généralement admise, l'alumine ne semble pas provoquer la dévitrification, et, dans tous les cas, il

est certain que le verre à base de soude ou de chaux, contenant une forte proportion d'alumine, est beaucoup plus difficile à dévitrifier que le verre à glace.

» Des fragments de ce dernier verre (au sulfate ou au carbonate) ont toujours été chauffés comparativement dans des arches à côté des échantillons des silicates alumineux dont il vient d'être question.

» Le verre alumineux contenant de la chaux est très-sensiblement plus coloré que celui qui n'en renferme pas. Cela tient à ce que le verre calcaire attaque plus profondément la matière des creusets que le verre alcalino-alumineux. On devait s'attendre à ce résultat, puisque l'addition d'une certaine quantité de chaux permet de faire entrer dans le verre une proportion beaucoup plus forte d'alumine.

» M. Baille a encore examiné les verres alumineux cités dans cette Note sous les n°s 2, 3, 4 et 5; malheureusement les échantillons que je lui avais remis, ceux mêmes qui avaient été exposés longtemps au rouge sombre dans le but de constater leur faculté de dévitrification, étaient chargés de bulles et de stries.

» En attendant des verres alumineux plus beaux, M. Baille a déterminé avec le plus de soin possible les indices de réfraction des trois couleurs prises aux environs des raies du spectre C, D et F, et obtenu les nombres suivants :

	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Lumière rouge	1,5115	1,5120	1,5143	1,5153
» jaune........	1,5133	1,5137	1,5159	1,5167
» verte........	1,5210	1,5211	1,5224	1,5232
Indice moyen........	1,5172	1,5174	1,5192	1,5200
Coefficient de dispersion.	0,00185	0,00177	0,00154	0,00153

» Ces verres sont des crowns de faible pouvoir réfringent. Les deux premiers, ainsi que les deux derniers, sont presque identiques.

» Un fait curieux semble résulter de ces observations : c'est qu'à mesure que les proportions d'alumine contenues dans le verre augmentent, l'indice de réfraction augmente également, et la dispersion diminue. Pour le cristal, au contraire, les pouvoirs réfringents et dispersifs augmentent en même temps, et avec la quantité de plomb qu'il contient. Toutefois ce fait ne peut pas être considéré comme démontré par ces seules expériences, car l'impureté des verres étudiés ne permettait de faire aucune mesure rigoureuse.

Verre magnésien.

» La magnésie forme avec la silice et la soude un verre blanc qui ressemble au verre ordinaire.

» On a obtenu un produit d'une belle fabrication en fondant ensemble :

Sable	250 parties.
Carbonate de soude	100 »
Magnésie	50 »

qui correspond à la composition suivante :

Silice	68,9
Soude	16,2
Magnésie	14,9
	100,0

» Ce verre a une densité de 2,47. Il est un peu moins fusible que le verre à glace et plus pâteux. Il se dévitrifie avec une grande facilité.

» On a préparé un autre verre avec le mélange suivant :

Sable	250 parties.
Carbonate de soude	100 »
Carbonate de chaux	60 »
Magnésie	50 »

qui donne un verre formé de

Silice	65,7
Soude	15,0
Chaux	7,3
Magnésie	12,0
	100,0

» Le creuset contenant ce verre a été retiré pendant le tise-froid, c'est-à-dire alors que le four est relativement froid, et on a obtenu une masse vitreuse recouverte d'une couche de cristaux très-nets.

» Le recuit a rapidement donné à ce verre l'aspect de la porcelaine dégourdie.

» Il faut, pour obtenir un verre entièrement transparent, le couler en plein affinage, quand il est bien fluide, et le recuire à une température aussi basse que possible.

» Sa densité à + 15 degrés est 2,54.

» Il résulte de ce qui précède que les verres magnésiens sont d'une dévitrifaction extrêmement facile, et que les calcaires magnésiens doivent être autant que possible écartés de la composition des verres dont le travail nécessite des recuits plus ou moins fréquents.

» Les diverses expériences que j'ai sommairement décrites confirment, en les multipliant, les faits depuis longtemps connus et montrent que la silice s'unit en proportions excessivement variées avec les bases, et qu'on peut faire entrer dans un verre les oxydes les plus divers sans qu'il cesse d'être homogène après son refroidissement. Il en résulte que les formules que quelques chimistes ont cru pouvoir donner à certains verres du commerce sont sans aucune valeur, et bien plutôt mnémoniques que réellement scientifiques.

» Je ferai remarquer, d'ailleurs, que l'équivalent du silicium, dont on s'est servi jusqu'en 1845 pour calculer les formules des silicates, avait été mal déterminé, et qu'il serait, en conséquence, nécessaire de les soumettre à une nouvelle révision.

» La manière la plus rationnelle d'expliquer l'innombrable variété des verres dont il s'agit consiste à admettre qu'ils résultent d'un simple mélange de combinaisons définies.

» Il n'y a là rien qui soit contraire aux lois des proportions chimiques, et les exemples de l'ordre de ceux que je viens de citer ne sont pas rares. L'oxyde d'antimoine peut être fondu en toutes proportions avec l'acide antimonique et même avec le sulfure d'antimoine, le protoxyde de fer avec le sesquioxyde, le protoxyde de cuivre avec le bioxyde, les sulfates neutres avec les bisulfates alcalins, etc.

» Berthollet, dans sa discussion si mémorable avec Proust, admettait qu'entre le maximum et le minimum d'oxydation ou de sulfuration d'un métal, il pouvait y avoir un nombre infini de degrés.

» Proust, au contraire, s'appliqua à démontrer que ces idées étaient inexactes, et que les métaux ne forment, avec le soufre ou l'oxygène, qu'un très-petit nombre de combinaisons à proportions invariables; que, par exemple, tous les degrés intermédiaires que l'on avait cru obtenir entre un protoxyde MO et un bioxyde MO^2 ne sont que des mélanges de ces deux combinaisons.

» Par application aux idées si nettes de Proust, dont les progrès de la Chimie n'ont fait que confirmer l'exactitude, les verres seraient formés, ainsi que je l'ai dit, par le mélange d'un petit nombre de silicates à proportions aussi fixes et aussi simples que celles des sulfures, des oxydes, des chlorures, des sulfates, etc. Il n'y aurait entre eux aucune différence, sinon que les silicates dont se composent les verres sont moins connus et plus difficiles à préparer que les composés auxquels on vient de les comparer.

Sur quelques phénomènes de coloration du verre.

» Le verre fait dans un creuset de platine avec du carbonate de soude pur, du sable blanc de Fontainebleau lavé à l'acide chlorhydrique, et du marbre blanc, présente une teinte verdâtre excessivement faible, mais toujours sensible sous une épaisseur de quelques centimètres.

» J'ignore si cette teinte lui est naturelle, ou s'il la doit à des traces impondérables mais certaines d'oxyde de fer, qu'il contient encore.

» Ce verre exposé au soleil pendant plusieurs mois d'été n'a subi aucun changement apparent.

» Le verre fabriqué industriellement dans des creusets d'argile avec des matières de premier choix, du sulfate de soude pur, ou du carbonate de soude à 85 degrés, présente soit une nuance d'un vert jaunâtre, soit une teinte vert d'eau légère, qu'il doit à de l'oxyde de fer dont il est impossible d'éviter la présence. Le verre à vitre, plus ferrugineux que le verre à glace, a une teinte beaucoup plus verte ; il est d'autant moins coloré qu'il contient moins de fer et se rapproche davantage du verre à glace.

» Tous ces verres exposés au soleil se colorent en jaune plus ou moins intense et d'une nuance toujours plus prononcée que ne l'était la teinte verdâtre du même verre avant son insolation.

» Il suffit d'une insolation de quelques heures, quand le soleil est très-ardent, pour que le phénomène dont j'ai parlé se manifeste, et en quelques semaines les morceaux de verre les plus épais se colorent en jaune dans toute leur masse.

» La tranche de certains carreaux de verre à vitre, examinée sous une épaisseur de quelques centimètres, semble, lorsqu'ils ont subi l'insolation, presque aussi jaune qu'un morceau de soufre. Toutes les vitres qui ont subi l'action de la lumière deviennent jaunes, et si on ne s'en aperçoit pas toujours, c'est que leur épaisseur est très-petite, puisqu'elle n'excède pas en général $1\frac{1}{2}$ millimètre.

» Les verres à vitre dont la teinte très-foncée annonce une forte proportion de fer subissent à la lumière solaire une altération, mais la couleur verte persiste, quoique modifiée, même après plusieurs années d'exposition au soleil. La qualité des verres à vitre s'est beaucoup améliorée depuis le commencement de ce siècle et principalement depuis quelques années, et l'on peut affirmer sans crainte d'erreur que tous ceux fabriqués aujourd'hui, au moins en France, deviennent jaunes à la lumière solaire directe.

» J'ajoute que je ne crois pas qu'il existe, dans le commerce, une seule espèce de verre qui ne change de nuance au soleil.

» Le verre à vitre dit verre double (qui est deux fois plus épais) se colore d'une manière plus apparente; posé sur une feuille de papier ou sur un tissu blanc, on lui reconnaît distinctement une teinte jaune.

» Quand on expose à la chaleur du rouge sombre les verres qui ont jauni, ils se décolorent ou, pour parler plus exactement, ils reprennent la légère nuance verdâtre qu'ils avaient avant l'insolation.

» Une seconde exposition à la lumière produit une seconde coloration semblable à la première, et une chaleur rouge la fait encore disparaître. Ces phénomènes se reproduisent indéfiniment.

» Le verre conserve sa transparence et ne donne lieu à aucune strie ni à aucune formation de bulle.

» Une chaleur de 300 à 350 degrés, insuffisante pour recuire le verre, car les larmes bataviques lui résistent, n'est pas assez élevée pour ramener à sa couleur primitive le verre jauni au soleil.

» A la lumière diffuse, dans un appartement, le verre ne semble pas jaunir, ou, s'il se colore, ce n'est qu'après de longues années. Je possède depuis quinze à vingt ans des échantillons de verre dont la nuance n'a pas sensiblement varié.

» La possibilité de reproduire successivement et sans limites ces singuliers phénomènes de coloration et de décoloration du verre constitue assurément un des points les plus curieux et les plus intéressants de son histoire.

» Avant d'essayer l'interprétation de ces faits, je crois utile de rappeler :

» 1° Que le verre pur, c'est-à-dire exempt de sulfate alcalin et d'oxyde de fer, ne se colore pas au soleil;

» 2° Qu'à poids égal de métal le sesquioxyde de fer colore moins le verre que le protoxyde, et que la coloration jaune qui se manifeste dans le verre est infiniment plus intense que celle qui pourrait être produite par le fer contenu dans le même verre, en le supposant tout entier peroxydé;

» 3° Qu'il suffit d'une trace, pour ainsi dire impondérable, de sulfure pour colorer le verre en jaune.

» Cela dit, j'aborde l'explication.

» Il y a dans le verre qui jaunit au soleil du protoxyde de fer et du sulfate de soude. La lumière provoque entre ces matières une réaction d'où résulte du peroxyde de fer et du sulfure de sodium. La chaleur opère une réaction inverse et reproduit du sulfate de soude et du protoxyde de fer; de là le retour du verre à sa couleur primitive.

» L'analyse vient à l'appui de cette théorie en démontrant dans le verre jauni au soleil la présence d'une proportion infiniment faible, mais pourtant très-sensible, d'un sulfure, tandis que les réactifs n'en signalent pas la moindre trace dans les mêmes verres avant leur insolation.

» Dans un Mémoire précédent, j'ai montré que les métalloïdes, le charbon, le silicium, le bore, le phosphore et l'hydrogène lui-même colorent le verre en jaune, en réduisant à l'état de sulfure le sulfate alcalin qu'il contient toujours, et dès lors on s'est expliqué pourquoi ces mêmes corps désoxydants sont sans action sur le verre pur, c'est-à-dire exempt de fer et surtout de sulfate.

» On peut se demander la raison pour laquelle les verres colorés par la réduction du sulfate ou par l'introduction directe d'un sulfure dans leur masse résistent à une chaleur égale ou supérieure à celle qui provoque la décoloration du verre devenu jaune au soleil.

» Voici la réponse :

» Dans le verre jauni à une haute température par la réduction des sulfates, le fer se trouve à l'état de protoxyde qui ne peut réagir en aucune façon sur les sulfures : c'est pour cela que le verre reste coloré.

» Dans le verre jauni au soleil, le fer est peroxydé et propre, par conséquent, à changer le sulfure en sulfate, lorsqu'on expose ce verre à l'action de la chaleur.

» Faraday a signalé, en 1824, une autre coloration du verre non moins curieuse que celle dont il vient d'être question. Ses observations sur ce sujet ont été consignées dans le tome XXV des *Annales de Chimie et de Physique*. Je les reproduis textuellement : « Certains carreaux de vitres employés en
» Angleterre acquièrent par degrés, comme tout le monde le sait, une teinte
» pourpre qui, à la longue, devient très-intense. Ce changement est lent,
» mais pas assez pour qu'on ne le remarque pas au bout de deux ou trois
» ans. La plupart des vitres qui furent placées, il y a peu d'années, dans
» les maisons de Bridge-Street, Black-Friars, étaient à l'origine incolores ;
» maintenant elles ont acquis une teinte violette ou pourpre. Dans l'inten-
» tion de découvrir si les rayons solaires avaient quelque influence sur ces
» changements, je fis l'expérience suivante : Je choisis trois vitres qui me
» paraissaient devoir éprouver des changements de couleur; l'une d'elles
» avait une teinte légèrement violacée; les deux autres étaient pourpres,
» mais à un degré tellement faible, que l'on n'apercevait cette nuance que
» sur la tranche.

» On brisa chacune de ces vitres en deux parties; trois de ces six frag-

» ments, enveloppés dans du papier, restèrent déposés dans un lieu obscur : » les trois autres furent exposés à l'air et au soleil. L'expérience commença » en janvier 1822; on n'examina les verres que dans le mois de septembre » suivant.

» Les fragments garantis de l'action du soleil n'avaient éprouvé aucun » changement. Les couleurs des autres, au contraire, s'étaient beaucoup » foncées, et à un tel degré qu'on aurait pu difficilement admettre, si les dé» tails de l'expérience n'avaient pas été connus, que ces verres étaient de » la même nature que ceux que l'on avait laissés dans l'obscurité. Ainsi, il » paraît que les rayons du soleil exercent une action chimique, même » sur un composé aussi compacte et aussi permanent que le verre. »

» La coloration signalée par Faraday n'est pas inconnue des verriers français; elle s'applique à des verres qui contiennent à la fois de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. Quand une *composition* fournit un verre d'une nuance trop foncée pour être accepté par le commerce, on y ajoute du *savon des verriers*, c'est-à-dire du bioxyde de manganèse, en quantité calculée de telle manière que tout le fer passe au maximum, et tout le manganèse au minimum d'oxydation; on blanchit ainsi le verre, parce que le protoxyde de manganèse ne le colore pas, et que le peroxyde de fer le colore beaucoup moins que le protoxyde.

» Je possède quelques échantillons de verre devenus violets au soleil; tous présentent la propriété de se décolorer par l'action de la chaleur. Une température de 350 degrés ne suffit pas; il faut celle que l'on emploie pour le recuit du verre en général, et qui est voisine du rouge sombre.

» Le verre décoloré par la chaleur reprend au soleil la teinte améthyste qu'il y avait acquise une première fois, la perd de nouveau quand on le chauffe, sans que ces curieux phénomènes cessent de pouvoir être reproduits.

» La coloration semble être due à ce que le peroxyde de fer cède une partie de son oxygène au protoxyde de manganèse, qui deviendrait MnO^2 ou Mn^2O^3, conformément à l'une des équations suivantes :

$$Fe^2O^3 + MnO = 2(FeO) + MnO^2,$$

ou bien

$$Fe^2O^3 + 2(MnO) = 2(FeO) + Mn^2O^3.$$

» Le recuit du verre, c'est-à-dire l'action d'une température du rouge sombre, produirait une réaction inverse qui expliquerait la décoloration.

On aurait

$$2(FeO) + Mn^2O^3 = Fe^2O^3 + 2(MnO).$$

» Cependant cette théorie, toute simple qu'elle soit, laisse sans explication le fait suivant :

» Le verre au manganèse, qui devient violet à la lumière directe du soleil et qui se décolore par le recuit, puisé dans un creuset avec la canne du verrier, présente une couleur améthyste, si on le trempe en le refroidissant subitement, ou, ce qui revient à peu près au même, si on ne le recuit pas.

» Existerait-il, entre le terme de la fusion du verre et celui de son recuit, une température intermédiaire qui produirait sur le verre le même effet que la lumière solaire?

» Quoi qu'il en soit, il est certain que le verre au manganèse qui a subi la trempe présente une coloration rose comme celui qui a été exposé à l'insolation. »

PHYSIQUE. — *Sur la dissociation; par* M. H. **Sainte-Claire Deville.**

« J'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie, depuis dix ans, une série de travaux sur la décomposition des corps par la chaleur. J'ai montré, par un très-grand nombre d'expériences variées de toute manière, que pour un grand nombre de corps cette décomposition est un phénomène continu, décomposition *partielle* à une température donnée, et *successive* quand on fait croître la température. Une publication récente (1) me force à revenir sur ce sujet et à envisager la question sous un point de vue

---

(1) M. W. Schrœder van der Kolke a publié dans les *Archives Néerlandaises* (t. Ier, Harlem, 1866), une critique très-développée d'une série de travaux que j'ai imprimés sous forme abrégée dans les *Leçons de la Société Chimique* (Paris, Hachette, 1866). Les *Archives Néerlandaises* sont un recueil composé de très-bons Mémoires écrits en français et édité par le savant chimiste, M. von Baumhauer, Secrétaire perpétuel de la fameuse Société de Harlem qui exerce sur le développement des sciences en Hollande une influence si considérable.

La critique de M. Schrœder van der Kolke est un véritable réquisitoire où l'auteur, se servant des idées que j'ai introduites dans la science sans en indiquer toujours l'origine, jetant du doute sur le résultat de mes expériences sans les avoir répétées, conclut à la condamnation absolue de mes travaux.

Il faudrait un Mémoire étendu pour répondre à ces critiques, car elles se produisent et se reproduisent à chaque ligne. Je veux cependant être court, mais en dire assez pour faire comprendre que je n'en accepte aucune.

particulier que j'ai dû laisser de côté pour m'appuyer uniquement sur l'expérience et n'en tirer que les conséquences légitimes.

» La température maxima de la flamme de l'oxygène et de l'hydrogène a été déterminée par des expériences dont l'interprétation ne peut introduire que de légères incertitudes; et nous avons prouvé, M. Debray et moi, qu'elle ne pouvait excéder beaucoup 2500 degrés (1) et différait considérablement de 6800 degrés que lui assignent les calculs fondés sur la chaleur de combinaison des deux gaz.

» J'ai démontré en outre que la flamme du chalumeau à gaz chlorehydrogène ne pouvait atteindre une température bien supérieure à 1400 degrés, température de beaucoup inférieure à 3518 degrés (2) qu'on peut calculer avec la chaleur de combinaison de ces deux gaz déterminée par MM. Favre et Silbermann.

» De la comparaison des températures calculées avec les températures observées, j'ai conclu que l'acte de la combinaison est un véritable changement d'état accompagné d'un dégagement de chaleur latente; en d'autres termes, que le mélange d'oxygène et d'hydrogène diffère de l'eau qui se produit à 2500 degrés par une certaine quantité de chaleur égale seulement à 2153 calories. Une partie de la chaleur de combinaison devient sensible au moment de la combinaison des deux gaz et détermine la température de la flamme dans les circonstances sous l'influence desquelles nous avons opéré, M. Debray et moi. Tout ce raisonnement est nécessaire du moment qu'on admet (3) que la température de la flamme peut être inférieure à la température calculée de la combinaison.

» On remarquera que dans tout ceci la température initiale des gaz et leur pression sont supposées invariables avant la combinaison, condition rigoureuse, si l'on ne veut outre-passer l'expérience. Qu'arriverait-il si ces conditions changeaient? Nul ne le peut dire. L'expérience seule peut répondre à cette question. Je prouverai d'abord que tous les calculs connus ne nous apprennent rien à cet égard.

---

(1) M. Edm. Becquerel a trouvé 2100 degrés pour cette température.

(2) Je dois dire que, tout en acceptant ces chiffres, M. Schrœder van der Kolke insinue que mes déterminations ne sont pas tout à fait inattaquables, en faisant des critiques que je n'oserais adresser à un savant même beaucoup plus jeune que moi. Il suppose, par exemple, que dans mes calculs j'ai pu négliger certaines corrections que tout le monde connaît, et même, en certain lieu (p. 427), l'effet de certain phénomène que j'ai moi-même découvert.

(3) Comme le fait M. Schrœder van der Kolke (p. 428).

» Supposons que la chaleur spécifique des gaz est invariable avec la température, ce que tout le monde admet aujourd'hui; appelons K la chaleur de combinaison de l'unité de poids d'un mélange de deux gaz, c la chaleur spécifique de la matière combinée. On en conclut une température $T = \frac{K}{c}$ (les gaz étant pris à zéro et sous la pression de 760 millimètres), laquelle est, dans certains cas, deux ou trois fois plus élevée que la température observée.

» Supposons maintenant que nous fassions varier la température initiale t des deux gaz qui vont se combiner; appelons C leur chaleur spécifique moyenne (pour l'hydrogène et l'oxygène C est égal à la chaleur spécifique de l'hydrogène plus 8 fois la chaleur spécifique de l'oxygène, le tout divisé par 9), c étant toujours la chaleur spécifique du composé.

» On combine ces deux gaz après les avoir chauffés séparément à t degrés. La quantité de chaleur produite par la combinaison est égale à la chaleur K dégagée par les gaz pris à zéro, plus tout ce que les gaz apportent de chaleur, ce qui est égal à Ct, moins ce que la combinaison en absorbe, ce qui est égal à ct. On a ainsi, pour la chaleur de combinaison K_t,

$$K_t = K + (C - c)\,t.$$

» Peut-on tirer de là une certaine température T_t de combinaison en divisant, comme nous l'avons fait plus haut, par la chaleur spécifique c, ce qui donnerait, en ajoutant la température initiale t,

$$T_t = \frac{K}{c} + \frac{C - c}{c}\,t + t?$$

Évidemment non. D'abord il faudrait prouver que la température de combinaison est fonction de la température initiale, ce qui n'est pas évident *à priori*. On pourrait même concevoir qu'il en fût tout autrement pour un phénomène où le dégagement de chaleur latente est démontré par l'expérience. Par exemple, la température de l'ébullition de l'eau est indépendante de la température initiale de l'eau elle-même.

» De plus, cette formule est fondée sur la supposition d'après laquelle $\frac{K}{c}$, température de combinaison calculée pour $t = 0$, serait un nombre concordant avec l'expérience, ce qui est inexact.

» Enfin je ferai remarquer que toutes ces formules relatives à une température de combinaison impliquent qu'entre les limites zéro et T_t, les corps ne subissent aucune décomposition partielle, ce qui est contraire à l'expé-

rience. Quand on veut les faire servir comme argument contre la possibilité d'une décomposition partielle, on fait une pétition de principe, car, en supposant que c, la chaleur spécifique du composé, est constante entre zéro et T_t, on admet, sans s'en apercevoir, qu'à la température T_t la masse entière se compose de matière combinée.

» On ne peut donc faire aucune hypothèse raisonnable sur ces températures; il faut s'en tenir à l'expérience et, quand elle ne dit rien, s'abstenir prudemment.

» Toutes ces réflexions s'appliquent également à une température de décomposition totale. Cette température existe : on la connaît pour un certain nombre de corps dont je parlerai plus tard ; mais rien ne permet de la calculer ou de la pressentir (1) en dehors de l'observation.

» Voyons maintenant ce que nous apprend l'expérience. Parmi les nombreux phénomènes de dissociation connus, je vais choisir l'un des plus

---

(1) M. Schrœder van der Kolke établit par des formules connues et absolument semblables aux miennes la température de combinaison du chlore et de l'hydrogène. Seulement il fait intervenir la considération des températures initiales des gaz employés; puis, adoptant les principes de calcul qui m'ont permis de déterminer la masse dissociée, et en y faisant entrer les températures initiales, il arrive à la formule

$$x = \frac{(\tau - t)\,7{,}704}{k + 0{,}944t},$$

dans laquelle $k = 36{,}5\,K$; $7{,}704 = 36{,}5\,C$ et $0{,}944 = 36{,}5\,(C - c)$. x est la fraction de la masse qui entre en combinaison ($1 - x$ est ce que j'appelle la *masse dissociée*), t la température initiale du mélange gazeux chlore-hydrogène, k la chaleur de combinaison des deux gaz; τ désigne, pour M. Schrœder van der Kolke, une température inconnue et mal définie de décomposition de l'acide chlorhydrique. Partant de cette formule, l'auteur (p. 425) ajoute :

« Pour $t = \tau$, on a $x = 0$, aucune combinaison ne se fait. Quand $x = 1$, cela signifie que la masse entière se combine : on a alors

$$(\tau - t)\,7{,}704 = k + 0{,}944t;$$

d'où l'on déduit

$$\tau = t + \frac{k + 0{,}944t}{6{,}760},$$

formule qui est identique à celle trouvée plus haut pour la température calculée T. Par conséquent, aussitôt que $T = \tau$, et *à fortiori* quand $T < \tau$, *toute la masse se combine en une fois.* »

Comment, à l'inspection de ces formules, M. Schrœder van der Kolke n'a-t-il pas vu que cette conclusion implique l'égalité de la température de combustion calculée et de la tempé-

saillants et qui se prête le mieux à tous les calculs, parce qu'il commence et finit à des températures très-accessibles à nos moyens d'investigation et de mesure. C'est la dissociation du bromhydrate d'amylène, découverte par M. Wurtz (voyez *Comptes rendus*, t. LX, p. 728). Le bromhydrate d'amylène $C^{10}H^{10}, BrH$ représente 4 volumes, comme le chlorhydrate correspondant. Sa densité de vapeur reste constante depuis son point d'ébullition jusqu'à 153 degrés. Mais à partir de ce point il se dissocie, c'est-à-dire que sa décomposition devient *partielle* à une température donnée, *et successive* quand la température s'accroît progressivement (1).

---

rature observée, et qu'ainsi il n'obtient pour conclusion que sa propre hypothèse, et qu'enfin, il faut le dire, il fait un cercle vicieux?

En effet, quand on calcule la température T de combinaison du chlore et de l'hydrogène par la formule $T = \frac{K}{c}$, K étant la chaleur de combinaison et c la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique, on obtient 3518 degrés, ce qui indique qu'entre o et 3518 degrés la chaleur spécifique de la masse gazeuse qui se combine est supposée *constante* et égale à la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique. On *suppose*, en d'autres termes, qu'à 3518 degrés la masse est composée uniquement d'acide chlorhydrique, et par conséquent que « *toute la masse se combine en une fois.* » C'est donc ici la conclusion qui est confondue avec l'hypothèse.

(1) Voici une note de M. Schrœder van der Kolke que je transcris :

« Je m'en tiens ici rigoureusement à la définition de M. Deville. Mais le terme de *dissociation* est loin d'avoir la même signification chez tous les auteurs, bien qu'il se rapporte toujours à la théorie de M. Deville. C'est ainsi qu'on lit dans les *Mondes* (31 mai 1866, p. 197), dans une communication de M. Secchi : « La masse du Soleil doit consister, non-
» seulement en matière à l'état de gaz, mais même à un état que les chimistes appellent *dis-*
» *sociation*, c'est-à-dire à l'état où les corps sont sous leur forme élémentaire et simple,
» mais où ils ne se combinent pas, parce qu'ils en sont empêchés par leur température
» élevée. »

» Dans la même livraison (p. 212), M. Deville, en rapportant quelques expériences de dissociation, s'exprime ainsi : « Que tous ces corps sont soumis à la loi de décomposition
» *successive* ou dissociation. » Cette expression n'est également pas identique à la définition primitive d'une décomposition partielle.

» En général, la rigueur mathématique fait souvent défaut à cette théorie, ce qui explique le vague de la terminologie. »

Le premier alinéa de cette note prouve que l'auteur ne se souvient pas des très-savantes et très-ingénieuses publications de M. Faye sur la constitution du Soleil, auxquelles le P. Secchi fait allusion et qui sont très-orthodoxes au point de vue de la dissociation.

Le second alinéa prouve que l'auteur n'a pas vu comment la décomposition peut être

» Soient D la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène, entre 113 et 153 degrés; d la moyenne entre la densité de l'acide bromhydrique et celle de l'amylène ; Δ les densités régulièrement décroissantes du bromhydrate d'amylène depuis 153 jusqu'à 360 degrés, telles qu'elles ont été déterminées par M. Wurtz; on a pour q la masse gazeuse dissociée dans ces mélanges divers

$$q = \frac{D - \Delta}{D - d} = \frac{5,23 - \Delta}{5,23 - 2,62} = \frac{5,23 - \Delta}{2,61}.$$

Q étant la tension de dissociation des gaz, on a pour sa valeur (1), comme ici $D = 2d$,

$$Q = 760 \frac{\frac{q}{d}}{\frac{q}{d} + \frac{1-q}{D}} = 760 \frac{2q}{q+1}.$$

On obtient ainsi les nombres suivants pour les tensions maximum Q de dissociation du bromhydrate d'amylène aux températures t :

t	Δ	q	Q	t	Δ	q	Q
185°,5	5,12	0,04	59mm	236°,5	3,83	0,537	406mm
193,2	4,84	0,180	100	305,3	3,19	0,781	467
195,5	4,66	0,218	231	314,0	2,98	0,858	479
205,2	4,39	0,322	298	360,0	2,62	1,000	760
215,0	4,12	0,425	350				

» On a ici l'exemple d'un corps pour lequel on peut obtenir la tension maximum de dissociation correspondant à chaque température et la température de décomposition totale.

---

successive quand on fait croître la température, en même temps que *partielle* pour une température fixe.

Le troisième alinéa est tellement absolu, qu'un auteur à jamais préservé de l'erreur devrait seul s'exprimer en termes si dédaigneux.

(1) Dans mes *Leçons sur la dissociation* (p. 291) j'ai omis de diviser les poids (0,44 et 0,56) par les densités D de l'eau et d du mélange d'hydrogène et d'oxygène. M. Schrœder van der Kolke relève ce *lapsus*, et il a raison. Mais je l'avais déjà corrigé dans mes cours publics depuis longtemps.

» Voyons maintenant ce qui arrive dans le cas de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, la température de leur flamme étant $2500^\circ = T$.

» La formule générale pour obtenir la proportion de la matière combinée x est (*voir* mes *Leçons*, p. 291), pour un composé binaire,

$$\left[cx + \frac{ac' + bc''}{a+b}(1-x)\right]T = Kx,$$

c étant la chaleur spécifique de la combinaison, c' la chaleur spécifique de l'élément dont l'équivalent est a, c'' la chaleur spécifique de l'autre élément dont l'équivalent est b, T la température de la flamme et K la chaleur de combinaison. On obtient pour la vapeur d'eau $x = 0,44$ et pour la masse dissociée $(1 - x) = 0,56$. La tension de la vapeur d'eau dans la flamme sera

$$760\,\frac{\dfrac{0,44}{0,622}}{\dfrac{0,44}{0,622} + \dfrac{0,56}{\frac{1}{3}(2 \times 0,0693 + 1,1057)}} = 760\,\frac{2 \times 0,44}{2 \times 0,44 + 3 \times 0,56} = 260^{mm}$$

et la tension de dissociation sera 500 millimètres.

» En augmentant la température initiale des gaz, on augmentera la tension de dissociation, et, par suite, la température dans la flamme; car la température de décomposition totale ne nous est pas donnée par la température de la flamme. En effet, de 3833 calories qui doivent être dépensées, quelle que soit la température, pour que 1 gramme du mélange gazeux soit transformé en eau, 1680 seulement ont été employées en chaleur sensible pour porter de 0 à 2500 degrés les gaz de la flamme. Il en reste 2153 qui maintiennent à l'état de corps simples une quantité égale à $\frac{2153}{3833} = 0,56$, correspondant à une tension de 500 millimètres. Pour que cette tension devienne 760 millimètres ou que la décomposition soit complète, il faudra élever encore la température de la flamme à un point inconnu, peut-être voisin de 2500 degrés, à en juger par ce qui se passe pour le bromhydrate d'amylène, mais que l'expérience seule peut indiquer exactement. Il en serait de même pour de l'eau à 100 degrés contenue dans une ampoule pleine qu'on briserait dans un espace limité et imperméable à la chaleur. Quelque petit qu'il fût, cet espace ne se remplirait jamais de vapeur d'eau à la pression de 760 millimètres, l'eau devant elle-même fournir à sa vapeur la chaleur latente dont elle a besoin pour exister.

» La flamme du chalumeau à gaz tonnants est donc comparable à la

vapeur de bromhydrate d'amylène qui serait chauffée jusqu'à 330 degrés environ.

» Aussi ai-je eu raison de dire que « la température fixe de combinai-
» son de l'hydrogène et de l'oxygène est, à la pression de 500 millimètres
» (je corrige ici des chiffres erronés), de 2500 degrés, de même que le point
» fixe de condensation ou point de rosée de la vapeur d'eau est de 88°,7 à
» la même pression de 500 millimètres. (*Voir* mes *Leçons*, p. 292.) » J'aurais pu ajouter : « De même que la tension maximum de dissociation du brom-
» hydrate d'amylène est de 500 millimètres à la température de 330 degrés
» environ dans sa propre vapeur. »

» Quand on opère sur des composés qui se séparent en éléments dont le volume est plus grand que le volume de la combinaison, on peut, avec les densités de la vapeur dissociée à des températures régulièrement croissantes, calculer la tension de dissociation maximum pour chacune de ces températures. C'est la méthode que j'applique au bromhydrate d'amylène et qu'il faudrait utiliser afin d'obtenir ces tensions maximum pour l'eau, l'acide carbonique, etc., à des températures excédant 1000 ou 1200 degrés. J'espère que les appareils que nous employons, M. Troost et moi, pour déterminer les densités de vapeur à haute température nous permettront d'y arriver. Mais il faudrait que les résultats en fussent plus précis que ceux qu'il est raisonnablement permis d'en attendre aujourd'hui. On pourrait également, en étudiant par nos procédés entre 0 et 1500 degrés la dilatation des gaz dont les éléments sont gazeux et contractés par la combinaison, comme l'acide carbonique, déduire de l'expérience la tension de dissociation à une température donnée. Déjà nous avons cru remarquer que l'acide carbonique accusait toujours un point fixe d'ébullition du zinc plus élevé que l'hydrogène employé comme matière thermométrique. Mais je ne puis développer ici ces considérations, qui trouveront leur place dans un travail que M. Troost et moi nous publierons bientôt sur le coefficient de dilatation de l'ammoniaque.

» On pourrait admettre, il est vrai, qu'une combinaison totale s'effectue à 2500 degrés, et que le refroidissement ne commence qu'à partir du moment où elle est effectuée. J'ai déjà démontré l'inanité de cette conclusion tirée d'un calcul quelconque basé sur l'hypothèse de l'invariabilité de la chaleur spécifique dans les gaz. On observera, en outre, que, si dans cette hypothèse on calcule ce que devrait devenir la chaleur spécifique de la vapeur d'eau de 100 à 2500 degrés pour que la combinaison totale fût possible à cette dernière température, on verrait qu'elle devrait

prendre une valeur telle, qu'entre ses limites sa valeur moyenne deviendrait 1,4 au lieu de 0,475. De plus, on doit, pour tenir compte des valeurs connues, ne faire commencer ces variations que bien au-dessus de 100 degrés; et alors, en supposant la chaleur spécifique régulièrement croissante avec la température, on trouverait pour les hautes températures un nombre si grand, qu'on devrait l'expliquer par un changement d'état, ce qui est conforme à tout ce que j'ai écrit sur ce sujet.

» Il faut donc avoir recours à l'expérience pour savoir si la combinaison et par conséquent la décomposition sont des phénomènes instantanés ou successifs, en d'autres termes, s'il n'y a pas ou s'il y a dissociation, c'est-à-dire combinaison et décomposition *partielles*. Pour prouver que la seconde hypothèse se réalise, il faut démontrer que l'eau peut se réduire en ses éléments au-dessous de 2500 degrés.

» Il suffirait, pour établir le fait de la dissociation, de la simple expérience de Grove : elle est, en effet, le point de départ de mes travaux, et elle est si concluante, que j'aurais pu m'en contenter. Mais j'ai multiplié à tel point les expériences de dissociation, que le doute ne peut plus exister pour personne. La démonstration donnée pour l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et bien d'autres gaz a été complétée par l'étude des vapeurs d'iodure de mercure, de perchlorure de phosphore. Enfin on trouve dans les expériences sur les densités de vapeur faites par M. Cahours et par M. Wurtz des preuves irrécusables de dissociation ou décomposition partielle à une température donnée et successive à des températures croissantes.

» Dans une prochaine séance je continuerai l'étude de ce sujet. »

PHYSIQUE. — *Sur l'adhérence des gaz à la surface des corps solides; par* M. **Matteucci**. (Extrait d'une Lettre adressée à M. Chevreul.)

« En lisant dans un des *Comptes rendus* derniers de l'Académie la communication, faite par M. Pasteur, des belles expériences de M. Gernez sur le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées, et en réfléchissant à la question que vous avez faite sur l'existence d'une couche d'air adhérente à la surface des corps solides, je me suis rappelé quelques expériences que j'ai publiées il y a déjà longtemps, et qui me semblent répondre à cette question.

» Les physiciens connaissent l'expérience par laquelle j'ai démontré le mode de formation des *polarités secondaires* sur des lames de platine qui ont servi comme électrodes dans l'eau pure. Il suffit de prendre deux flacons

ou tubes pleins d'eau distillée, dans chacun desquels on fait entrer une lame de platine bien nettoyée et chauffée d'avance, de manière à rendre les deux lames parfaitement homogènes. Si l'on introduit un peu de gaz hydrogène dans un des tubes et un peu d'oxygène dans l'autre, on a, en fermant le circuit entre les deux lames de platine, un courant électrique dirigé, dans le liquide, de l'hydrogène à l'oxygène; ce courant dure tant qu'il y a des gaz libres, et ces gaz disparaissent en produisant de l'eau. C'est cette expérience que j'ai publiée pour la première fois en 1838, et qui a donné lieu à la pile à gaz de M. Grove. Or, lorsqu'un courant électrique décompose l'eau, un des électrodes se couvre d'oxygène et l'autre d'hydrogène; ces deux gaz restent adhérents aux électrodes, et, quand on les plonge dans l'eau, on a un courant secondaire comme dans l'expérience décrite.

» J'ai prouvé dans cette occasion, et j'ai revu depuis, que des lames de platine, d'or, d'argent, des morceaux de verre, de porcelaine, qu'on laisse quelque temps plongés dans le gaz hydrogène, retiennent, après qu'on les a retirés, des couches adhérentes de ce gaz : il en est de même lorsqu'on emploie une atmosphère de gaz oxygène. En effet, si l'on plonge dans du gaz oxygène des corps qui ont été dans l'hydrogène, et dans l'hydrogène les mêmes corps qui ont été dans l'oxygène, on verra bientôt les volumes gazeux se contracter, ce qui n'arriverait plus si ces corps avaient été chauffés avant de passer d'un gaz dans l'autre. C'est bien là la preuve, je crois, de l'existence de la couche gazeuse adhérente au corps solide. »

GÉOLOGIE. — *Considérations générales sur les roches éruptives de l'Asie Mineure;* *par* **M. P. DE TCHIHATCHEF.**

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un exemplaire du premier volume de ma *Géologie de l'Asie Mineure*, accompagné de deux cartes dont l'une est géologique : je demande la permission de signaler quelques-uns des principaux résultats des études qu'il renferme, en me bornant exclusivement aux roches éruptives, auxquelles la plus grande partie de ce volume est consacrée.

» I. Ainsi que le fait voir un coup d'œil jeté sur ma carte géologique, les roches éruptives occupent en Asie Mineure une place tellement considérable, qu'il n'est pas d'autre pays peut-être qui présente une semblable proportion entre ces roches et les dépôts sédimentaires. Parmi elles, ce sont les trachytes, les dolérites et les porphyres pyroxéniques qui jouent le rôle dominant; la deuxième place (sous le rapport de l'extension) appartient

aux syénites et aux granites; puis viennent les serpentines, et enfin les diorites. Quant aux basaltes et aux eurites, ils ne jouent qu'un rôle comparativement subordonné, et par conséquent ne sauraient trouver place dans les limites restreintes imposées à cette communication.

» II. En classant avec Gustave Rose, notre célèbre confrère de Berlin, les trachytes et les dolérites dans un seul grand groupe, et en subdivisant ce dernier selon les particularités minéralogiques qui caractérisent les roches, nous trouvons que les trachytes de l'Asie Mineure, tout en reproduisant les différents types (excepté les *leucitophyres* ou trachytes à leucite) constatés jusqu'à présent sur les divers points du globe où ces roches ont été étudiées, se rattachent particulièrement au *type trachytique* de l'Etna, de Stromboli, des Champs Phlégréens, de l'Ararat et du Caucase.

» Bien que disséminés sur toute la surface de l'Asie Mineure, les trachytes y présentent une agglomération particulière dans la partie ouest de la péninsule, dont le littoral occidental est chamarré d'éruptions trachytiques plus ou moins considérables. Celles-ci se prolongeant sous la mer, reparaissent dans l'archipel grec sous forme d'îlots trachytiques, parmi lesquels l'île de Santorin, si remarquable par les phénomènes dont elle est encore le théâtre, semble rattacher l'époque de l'ancienne activité des trachytes de la côte de l'Asie Mineure à une période de nouvelle résurrection.

» La distribution topographique des trachytes de l'Asie Mineure offre encore cela de remarquable, qu'ils sont fréquemment associés à des lacs salés. Or, quand on considère que ce sont précisément les groupes trachytiques les plus éloignés du littoral qui se trouvent associés à des lacs de cette nature, destinés pour ainsi dire à y remplacer l'eau de la mer, il est impossible de ne point admettre que ce fait apporte un argument de plus en faveur de la théorie de l'intervention de l'eau de la mer dans les phénomènes volcaniques, théorie déjà ancienne mais qui, après avoir été rajeunie en 1823 par Gay-Lussac, vient d'être développée avec une nouvelle vigueur par M. Fouqué.

» D'ailleurs, il est assez remarquable que parmi les nombreuses sources thermales dont ces trachytes sont le siége, il en est beaucoup qui sont plus ou moins riches en chlorure de sodium, ce qui est le cas pour les sources situées dans la proximité de la mer, comme celles du village Tuzla, sur le littoral occidental de la Troade, où les fissures des roches trachytiques laissent échapper d'innombrables gerbes d'une eau complétement saturée de sel, et ayant une température qui doit dépasser 100 degrés, puisque

j'ai vu éclater trois de mes thermomètres que j'y avais successivement plongés.

» Sous le rapport de leur âge, les trachytes de l'Asie Mineure appartiennent à des époques très-différentes, et la durée de leur action a dû être fort considérable, car elle se manifeste depuis le terrain crétacé inclusivement jusqu'au terrain tertiaire supérieur, et peut-être même jusqu'au terrain quaternaire.

» III. Les dolérites proprement dites ont, à l'instar des trachytes, traversé la longue époque comprise entre le terrain crétacé et le terrain tertiaire supérieur, mais sans que cependant il y ait des preuves positives de leur action sur ce dernier.

» Ce sont sans doute les dolérites qui, de concert avec les trachytes et les basaltes, ont effectué la rupture du Bosphore; mais il est probable que cette catastrophe n'a pas été opérée d'un seul coup, car plusieurs considérations sont de nature à faire admettre que l'action des roches éruptives s'y est prolongée, avec des phases alternatives de repos et d'activité, depuis l'époque du terrain tertiaire inférieur jusqu'à celle du supérieur.

» Enfin, dans les régions sud-ouest de l'Asie Mineure, les dolérites se trouvent quelquefois associées à une roche dont la composition minéralogique s'éloigne assez notablement de celle des roches connues, ce qui m'a déterminé à la désigner par un nom particulier emprunté à la ville de Mugla ou Mougla autour de laquelle elle forme des masses considérables; je me suis permis, en conséquence, de la proposer à l'étude des minéralogistes sous le nom de *muglalite*. Cependant, comme des observations ultérieures sont indispensables avant que cette roche ait droit de prendre place dans la nomenclature géologique, je ne l'ai point marquée sur ma carte par une teinte spéciale, mais je me suis contenté de la comprendre dans celle affectée à la dolérite, avec laquelle elle a beaucoup de ressemblance. En effet, les éléments essentiels de ce que j'ai provisoirement qualifié de *muglalite* étant : l'amphibole, la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et le carbonate de chaux, mais à l'exclusion de la magnésie et de la potasse, cette roche ne différerait de la dolérite normale qu'en ce que dans cette dernière l'amphibole est remplacée par le pyroxène, et que la magnésie et la potasse s'y rencontrent en plus ou moins grande quantité, deux substances qui ne font presque jamais défaut aux roches amphiboliques proprement dites, telles que l'amphibolite, le diorite, etc.

» IV. Les porphyres pyroxéniques sont particulièrement groupés dans les

régions littorales de la partie orientale de l'Asie Mineure, où ils se trouvent souvent intimement liés avec les syénites et les granites, et paraissent (de concert avec ces deux dernières roches) avoir soulevé et bouleversé le terrain tertiaire inférieur.

» V. Les trachytes, les dolérites, les porphyres pyroxéniques, les basaltes et les eurites ont surgi tantôt à l'état pâteux ou même solide, tantôt à l'état plus ou moins fluide. C'est dans les conditions d'une roche pâteuse que paraît être sortie la majeure partie des masses trachytiques et doléritiques qui constituent les deux montagnes éruptives les plus considérables de l'Asie Mineure, toutes deux dépassant de plus de 500 mètres la hauteur de l'Etna, et terminées par de vastes cratères : le mont Argée et le mont Bingueul. Par contre, un degré plus ou moins prononcé de fluidité, accompagné de plusieurs phénomènes qui rappellent parfaitement nos volcans brûlants actuels, caractérise un grand nombre de roches éruptives de ce pays. Ainsi de véritables coulées, souvent avec d'énormes amoncellements de scories et de cendres volcaniques, ont été fournies par les trachytes, par les eurites et par les basaltes.

» Il n'est pas sans intérêt de faire observer que parmi les localités que caractérisent les éruptions à l'état plus ou moins *fluide*, rappelant à s'y méprendre nos laves modernes, un grand nombre se trouvent groupées dans les régions voisines du littoral occidental de la péninsule, c'est-à-dire précisément dans celles qui sont les plus voisines de l'archipel grec, le siége des mémorables éruptions de l'île de Santorin.

» VI. En Asie Mineure, la distinction entre la syénite et le granite est plutôt minéralogique que géologique, car les deux roches passent fréquemment l'une à l'autre. La syénite paraît y être plus répandue que le granite; en tous cas, sur plusieurs points de cette contrée, les deux roches se présentent comme plus récentes que le terrain tertiaire inférieur.

» VII. Quoique, sous le rapport de leur développement, les roches serpentineuses n'occupent qu'un rang subordonné parmi les autres roches éruptives, elles pourraient, même à cet égard et indépendamment du rôle important qu'elles y ont joué comme agent de soulèvement et de bouleversement, rivaliser avec les trachytes et les dolérites; c'est ce qui a lieu en effet quand on considère les énormes masses serpentineuses, pour ainsi dire dissimulées, soit par leur association intime avec les dépôts sédimentaires (crétacés et éocènes) dont il est souvent impossible de les distinguer, soit par leurs affleurements nombreux mais peu perceptibles, qui en constatent la présence à des profondeurs plus considérables.

» La nature éruptive des serpentines se traduit souvent, non-seulement par leur action sur les dépôts avec lesquels elles se trouvent en contact, mais encore par l'aspect extérieur de la roche, la manière dont elle est disposée et les manifestations ignées auxquelles elle sert de siége aujourd'hui.

» Comme dans quelques pays de l'Europe, notamment en Italie, les serpentines de l'Asie Mineure se trouvent en relation avec de nombreux gîtes métallifères, tantôt disséminés dans les roches mêmes, tantôt situés à leur proximité.

» VIII. Les diorites, qui ne constituent que des phénomènes locaux et relativement peu fréquents, y présentent, dans leur composition minéralogique, un certain degré d'uniformité, étant le plus souvent réduits à leurs éléments normaux et essentiels, sans offrir les nombreux minéraux accessoires qui caractérisent cette roche sur plusieurs points de l'Europe.

» Souvent intimément liés soit avec le basalte, soit avec le porphyre pyroxénique, ou bien affectant de passer à la diabase, les diorites de l'Asie Mineure paraissent se rapporter fréquemment à l'époque tertiaire et même figurer quelquefois au nombre des manifestations éruptives les plus récentes de ces contrées, c'est-à-dire postérieures aux éruptions trachytiques, doléritiques et basaltiques. En un mot, ces diorites se rapportent à des époques très-diverses; toutefois, le plus souvent, ils semblent s'être manifestés à la fin du terrain tertiaire; ils offriraient donc sous le rapport de leur âge une certaine analogie avec les diorites des Pyrénées occidentales, dont l'éruption coïncide avec le soulèvement des Alpes orientales, soulèvement qui marque la fin de l'époque tertiaire et sépare cette dernière de l'époque quaternaire.

» IX. Au nombre des manifestations les plus récentes des agents plutoniques en Asie Mineure, doivent figurer : la dislocation des tufs volcaniques, le redressement de masses trachytiques postérieurement à leur épanchement, et enfin le soulèvement de plusieurs points de la côte septentrionale de la Thrace et de la péninsule Anatolique.

» En effet, les tufs volcaniques de l'Asie Mineure, qui, par leur extension et leur puissance, dépassent de beaucoup tout ce que nous offrent sous ce rapport les contrées volcaniques de l'Europe, sans en excepter l'Italie, se rattachent évidemment à une époque géologique fort peu reculée, ainsi que l'indiquent, entre autres, les diatomacées lacustres qu'ils renferment et dont la grande majorité appartiennent aux espèces vivantes; or, malgré leur âge comparativement récent, ces dépôts offrent fréquemment, dans la dis-

position de leurs couches, les plus nombreux et les plus remarquables exemples de redressement et de plissement.

» D'un autre côté, si les conditions stratigraphiques des tufs volcaniques de l'Asie Mineure sont de nature à indiquer un phénomène récent, c'est-à-dire se rapportant à la fin du terrain tertiaire supérieur et peut-être même au commencement de l'époque quaternaire, des conclusions semblables doivent être suggérées par la manière dont s'y présentent aujourd'hui plusieurs éruptions trachytiques; ainsi, des soulèvements postérieurs à leur épanchement peuvent seuls rendre compte de la position anormale de certaines masses trachytiques des environs de Smyrne, masses d'autant plus récentes qu'elles reposent sur des dépôts lacustres renfermant des *Helix* et des *Unio;* il en est de même des traînées et des coulées trachytiques de la plaine de Soulou-Ova, qui n'ont pu guère se déposer sur les plans inclinés qu'elles occupent aujourd'hui.

» Enfin l'âge très-récent des soulèvements qu'ont éprouvés certaines parties des côtes septentrionales de la Thrace et de l'Asie Mineure est attesté par la présence, à des niveaux aujourd'hui complétement inaccessibles à la mer Noire, de coquilles appartenant à des espèces qui y vivent encore.

» Tels sont les faits les plus saillants qui se rapportent aux roches éruptives de l'Asie Mineure; sans doute ils perdent beaucoup de leur intérêt et de leur portée en se trouvant détachés de l'ensemble du tableau géologique de cette vaste contrée; c'est une lacune que l'Académie me permettra peut-être de combler, le jour où j'aurai l'honneur de lui présenter le complément de cet ouvrage. »

RAPPORTS.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Instruction sur les paratonnerres des magasins à poudre.*

(Commissaires : MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Fizeau, Edm. Becquerel, Regnault, le Maréchal Vaillant, Pouillet rapporteur.)

« **M. Pouillet**, rapporteur de la Commission, donne lecture du projet d'instruction sur les paratonnerres destinés à protéger les magasins à poudre, afin de répondre à la demande de M. le Ministre de la Guerre. »

L'Académie a approuvé ce projet, dont la publication ne pourra se faire que dans le prochain numéro des *Comptes rendus,* à cause du temps nécessaire pour graver la planche qui l'accompagne.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. G. Perry adresse un Mémoire « sur les systèmes coniques triplement isothermes ».

(Commissaires : MM. Lamé, Fizeau.)

M. A. de Caligny adresse une Note « sur un point essentiel de la théorie des ondes ».

(Renvoi à la Commission précédemment nommée pour les communications du même auteur.)

M. Arrigotti adresse une Note ayant pour titre : « L'équation $x^m + y^m = z^m$ ne peut admettre de solutions en nombres entiers si l'exposant m est supérieur à 2 ».

(Commissaires : MM. Bertrand, Hermite.)

M. E. Sommer adresse une Note relative à un « nouveau procédé pour prévenir les accidents produits par le feu grisou ».

(Commissaires : MM. Pouillet, Combes, Séguier.)

M. Orlinguet adresse une Note intitulée : « Influence du fluide électrique sur les phénomènes aqueux de l'atmosphère ».

(Commissaires : MM. Becquerel, Pouillet.)

M. Blondlot adresse un Mémoire « sur la constatation médico-légale des taches de sang par la formation des cristaux d'hémine ».

(Renvoi à la Section de Chimie, à laquelle sont priés de s'adjoindre MM. Cl. Bernard et Robin.)

M. Arnoux et M. Dambre adressent des ouvrages imprimés pour lesquels ils sollicitent le jugement de l'Académie.

On fera savoir aux auteurs que ces ouvrages, par cela même qu'ils ont reçu la publicité de l'impression, ne peuvent devenir l'objet de Rapports.

CORRESPONDANCE.

M. le Directeur général des Douanes et des Contributions indirectes adresse à l'Académie un exemplaire du Tableau général du commerce de la France avec ses colonies et avec les puissances étrangères, pendant l'année 1865.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure ayant pour titre : « Éloge de M. F. Petit, par *M. Gatien-Arnoult.* »

HISTOIRE DE L'ARITHMÉTIQUE. — « M. Chasles fait hommage à l'Académie, de la part de M. le Prince *Boncompagni,* d'un Traité d'Arithmétique arabe : la traduction de cet ouvrage, faite par le savant géomètre et orientaliste M. Woepcke, vient d'être éditée par M. Boncompagni, qui y a joint une Notice de M. Aristide Marre sur plusieurs autres traités ou opuscules d'Astronomie qui se trouvent dans le manuscrit arabe.

» Le Traité d'Arithmétique est intitulé : *Introduction au calcul Gobârî et Hawâï.* L'auteur annonce qu'il suivra les méthodes les plus faciles, (la méthode) *Gobâri,* et (la méthode) *Hawâï.* Voici à ce sujet une Note de M. Woepcke : « *Gobar* » = *pulvis;* « *hawâ* » = *aer* : je crois que l'expres- » sion « calcul *Hawâï* », que je rencontre ici pour la première fois, ne » désigne pas autre chose que ce qu'on appelle en français *calcul de tête.* »

» Cette Arithmétique est dans le système décimal, avec neuf chiffres et le zéro. L'auteur donne la forme des neuf chiffres indiens, et celle des chiffres *gobar,* qui sont en grande partie les chiffres arabes connus.

» On sait que M. de Humboldt, dans son Mémoire intitulé : *Des systèmes de chiffres en usage chez les différents peuples, et de l'origine de la valeur de position des chiffres indiens* (1), a fait connaître, d'après un texte grec du moine Neophytos qui se trouve dans un manuscrit de notre Bibliothèque impériale (*Cod. Reg.*, f° 15), le système *Gobar.* Cette méthode se pratiquait avec

(1) *Uber die bei verschiedenen Vœlkern ublichen Systeme von Zahlzeichen....* (Voir *Journal de Crelle,* t. IV, année 1829.) Ce savant ouvrage a été traduit par M. Woepcke, dans les *Nouvelles Annales de Mathématiques,* t. X, année 1851.

neuf chiffres, surmontés de points ou de petits zéros qui servaient à indiquer l'ordre des unités décuples que ces chiffres représentaient.

» Les érudits, ainsi que les géomètres, accueilleront avec intérêt ce nouveau travail de M. Woepcke, et apprécieront le nouveau service que M. le Prince Boncompagni a voulu rendre aux sciences en le mettant au jour : car la connaissance des ouvrages arabes laisse beaucoup à désirer. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur un mode de dosage du cuivre par le cyanure de potassium.* Note de **M. de Lafollye**, présentée par M. Pelouze.

« Chargé par M. le Directeur général des lignes télégraphiques de travaux de préparation d'arbres résineux, suivant le procédé conservateur de M. Boucherie, j'ai été conduit à étudier le mode de répartition du cuivre dans les tissus du bois pénétré. J'avais besoin pour ces recherches d'une méthode très-délicate de dosage de ce métal, puisqu'il s'agissait d'en évaluer à un dix-milligramme près de nombreuses et très-petites quantités.

» On conçoit que j'aie dû écarter les méthodes par pesées, et préférer celle de M. Pelouze qui est fondée sur l'emploi du sulfure de sodium en liqueur titrée; mais j'ai rencontré dans son usage une certaine difficulté, venant de l'altération que ma solution de sulfure a subie dans les circonstances où j'ai dû l'employer. Elle brunissait très-facilement, et comme le procédé consiste à déterminer le point où l'ammoniure de cuivre est décoloré, on conçoit que la coloration du réactif masquait le moment précis où son action achevait de l'accomplir.

» Sans essayer de surmonter cette difficulté, j'ai cherché un autre moyen et j'ai été amené, par les considérations que je vais indiquer rapidement, à me servir d'une autre liqueur titrée, qui est complétement exempte de l'inconvénient que je viens de signaler.

» Lorsqu'on verse dans une solution d'un sel de cuivre une solution de cyanure de potassium, il se forme un précipité qui se redissout dans un excès de cyanure alcalin. Il est clair que, dans cette opération, il existe deux points où le cyanure employé est en proportion constante avec le cuivre précipité et redissous. Ma première pensée avait été de me servir dans ce sens du cyanure de potassium, comme de liqueur titrée; mais, si le point où le précipité est dissous est assez facile à saisir, il n'en est pas de même de la fin de sa formation, surtout quand il est abondant. On ne peut pas, dès lors, compter sur le contrôle de l'opération par elle-même, et il m'a semblé nécessaire de la modifier pour obtenir un résultat plus précis; or, si sur le

cyanure de cuivre, en suspension dans le cyanure alcalin, on verse de l'ammoniaque au lieu de cyanure, le précipité est redissous comme précédemment et la liqueur prend une couleur bleue plus ou moins intense; tandis que, si le précipité a été préalablement redissous par une quantité suffisante de cyanure alcalin, l'addition d'ammoniaque ne colore en aucune façon la solution de cyanure de cuivre.

» Il résulte de cette expérience que le cyanure de potassium paralyse l'action colorante de l'ammoniaque, de sorte que, si on la répète en sens contraire, c'est-à-dire en commençant par l'ammoniaque, la solution cuprique énergiquement colorée en bleu doit être complétement décolorée par le cyanure de potassium; c'est en effet ce qui a lieu, et le résultat est si net, qu'à la fin de l'opération une goutte d'une dissolution très-étendue de cyanure fait passer le liquide essayé d'une coloration encore sensible à une décoloration complète.

» Une solution de cyanure blanc de potassium peut donc être employée comme liqueur titrée, pour doser très-exactement le cuivre en décolorant son ammoniure.

» En résumé, le procédé que je propose consiste à remplacer simplement dans certains cas, par le cyanure de potassium, le sulfure de sodium dont se sert M. Pelouze. Il n'est qu'une modification de l'excellente méthode de cet éminent chimiste. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un anhydride mixte silico-acétique.* Note de **MM. C. Friedel** et **A. Ladenburg**, présentée par M. Balard.

« Depuis la découverte faite par Gerhardt des anhydrides des acides monobasiques et des anhydrides mixtes correspondant à deux acides monobasiques, on n'a pas encore obtenu d'anhydride mixte correspondant à des acides polybasiques; nous voulons parler d'anhydrides ultimes ne renfermant plus d'hydrogène basique, et non pas des corps qu'on a appelés avec raison *premier, deuxième, etc., anhydrides,* parce qu'ils dérivent des acides hydratés polybasiques par élimination d'eau.

» Dans un travail fait en 1864, MM. Kämmerer et Carius (1) ont bien annoncé avoir obtenu des anhydrides mixtes de l'acide sulfurique et des acides acétique et benzoïque et d'autres corps analogues. Mais ils n'ont pas isolé ces corps eux-mêmes, et ils décrivent seulement les dérivés fort intéres-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXXI, p. 153.

sants qu'ils ont obtenus en traitant par l'eau le produit de la réaction du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoïle sur le sulfate d'argent. D'après la nature des acides qui résultent de ce traitement, il semblerait que les anhydrides préparés par MM. Kämmerer et Carius se comportent comme les anhydrides mixtes d'un acide sulfoconjugué et des acides acétique ou benzoïque, plutôt que comme les anhydrides mixtes proprement dits de l'acide sulfurique et des acides acétique ou benzoïque.

» Parmi les composés qui se rapprochent de ceux dont nous venons de parler, on connaît encore l'acide acétopyrophosphoreux que M. Menschutkine (1) a préparé en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide phosphoreux, et en décomposant par l'eau le produit de la réaction. Ici encore l'anhydride lui-même n'est pas connu.

» Nous avons réussi à obtenir et à isoler un véritable anhydride mixte silico-acétique. Ce corps s'obtient d'une manière très-facile en faisant réagir le chlorure de silicium sur l'acide acétique ou sur l'anhydride acétique.

» La réaction est exprimée, dans l'un ou l'autre cas, par l'une des deux équations suivantes :

$$SiCl^4 + 4C^2H^4O^2 = SiO^4(C^2H^3O)^4 + 4HCl \quad (2),$$

et

$$SiCl^4 + 2\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O = Si(O.C^2H^3O)^4 + 4C^2H^3OCl.$$

» Dans le premier cas, le chlore du chlorure de silicium se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; dans le second, à l'état de chlorure d'acétyle. Nous avons constaté la formation de ce dernier composé.

» La meilleure manière de préparer le nouvel anhydride mixte consiste à employer un mélange d'acide acétique monohydraté et d'anhydride acétique; on y ajoute un peu moins de la quantité correspondante de chlorure de silicium, et l'on chauffe le tout dans un ballon surmonté d'un appareil destiné à faire retomber les vapeurs dans le ballon. On fait bouillir aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Quand le dégagement s'est arrêté, on laisse refroidir, et l'on obtient par le refroidissement, quelquefois immédiatement, quelquefois après un certain temps, une belle cristallisation d'anhydride mixte. On décante l'excès d'anhydride

(1) *Bulletin de la Société Chimique* [2e série], t. II, p. 122 et 241 (1864).

(2) H = 1, O = 16, C = 12, Si = 28, Cl = 35.5.

acétique et de chlorure d'acétyle, et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther desséché à l'aide du sodium. Il suffit ensuite de faire passer un courant d'air sec sur le produit pour l'obtenir pur.

» Ainsi préparé, l'anhydride silico-acétique se présente en cristaux et en masses cristallines d'un beau blanc. C'est le premier composé organique cristallisé du silicium. Il n'a pas encore été possible d'en déterminer la forme; cependant quelques cristaux ont montré un prisme quadrangulaire surmonté d'un octaèdre aigu placé sur les angles du prisme, et pouvant appartenir au type quadratique. Ils sont extrêmement avides d'eau, et lorsqu'on laisse tomber une goutte de ce liquide sur une petite quantité d'anhydride, on entend un bruit pareil à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se sépare de la silice gélatineuse, en même temps qu'il se forme de l'acide acétique.

» Le corps cristallisé ne peut pas être distillé sous la pression ordinaire; vers 160 ou 170 degrés, il se décompose en laissant de la silice boursouflée et en donnant de l'acide acétique anhydre. Mais en réduisant la pression jusqu'à 5 ou 6 millimètres de mercure, on peut facilement le faire passer à la distillation sans décomposition. On l'obtient ainsi en belles masses blanches cristallines, qui fondent vers 110 degrés. Dans la distillation nous avons observé que le thermomètre est resté stationnaire pendant presque tout le temps à 148 degrés.

» Le produit distillé, comme celui qui avait été simplement lavé avec l'éther, ont donné à l'analyse, pour le silicium, le carbone et l'hydrogène, des nombres qui s'accordent avec la formule

$$SiO^4(C^2H^3O)^4.$$

» On voit que cet anhydride mixte correspond exactement à l'éther silicique d'Ebelmen, et qu'il peut être considéré comme s'en dérivant par la substitution de O à H^2 dans chacun des quatre groupes éthyle de

$$SiO^4(C^2H^5)^4.$$

» Dans un précédent travail, fait en commun avec M. Crafts (1), l'un de nous a déjà fait connaître un dérivé éthylique de notre anhydride; c'est la silico-acétine éthylique

$$SiO^4(C^2H^5)^3(C^2H^3O),$$

obtenue en chauffant l'éther silicique avec de l'acide acétique anhydre.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique* [4e série], t. IX, p. 5 (1866).

» L'anhydride silico-acétique est décomposé par l'alcool avec formation d'acétate d'éthyle. Il reste de la silice gélatineuse. Avec l'éther il se dissout simplement et cristallise par refroidissement. Nous n'avons pas encore pu constater de réaction aux températures déjà assez élevées auxquelles nous avons opéré. Avec l'ammoniaque sèche, il donne de l'acétamide et de la silice hydratée.

» En employant, pour la préparation de l'anhydride, de l'acide acétique non entièrement privé d'eau, nous avons obtenu une masse gélatineuse renfermant peut-être des anhydrides mixtes correspondant aux acides polysiliciques. Nous nous occupons d'étudier ces produits, et nous nous proposons de préparer d'autres anhydrides mixtes des acides polybasiques. »

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence du diamant dans les sables métallifères de Freemantle (Australie ouest); par* **M. Phipson.**

« A l'époque de l'Exposition universelle de Londres, en 1862, on m'avait chargé de faire l'analyse d'un assez grand nombre de minerais métalliques provenant de l'Australie, et qui formaient une des sections les plus intéressantes de cette exposition. Il y avait, parmi les échantillons qu'on m'a envoyés, deux bouteilles remplies de sable métallifère de Freemantle, principalement composé d'isérine, et dont j'ai pu extraire à l'analyse 10 à 18 pour 100 d'acide titanique, 5 à 8 pour 100 de silice, et 81 de protoxyde et de peroxyde de fer contenant un peu de zircone et de manganèse. Le minerai, traité par voie sèche, rendait environ 59 pour 100 d'excellent fer.

» Dernièrement, j'ai soumis ce sable à l'examen microscopique. A l'œil nu, il paraît d'un noir métallique très-brillant, parsemé de nombreuses pointes blanches. Au microscope, avec un faible grossissement, il présente un aspect très-attrayant. On y reconnaît très-facilement la présence de six espèces de minéraux bien distincts, que je présente ici selon leurs quantités respectives, en commençant par celles qui prédominent.

» 1° *Isérine* (oxyde de fer titanifère) en grains cristallins, plus ou moins octaédriques, noirs, d'un brillant métallique et de différentes grosseurs.

» 2° *Silicate de zircone* en cristaux blancs et opaques; ce sont des prismes carrés, très-nets, terminés par une quadrature et assez semblables sous le rapport du volume. Les arêtes des angles ont été peu usées.

» 3° *Quartz* hyalin et quartz laiteux en grains irréguliers, faciles à reconnaître par leur aspect vitreux et leur cassure. Les grains en sont quelquefois aussi gros que ceux de l'isérine.

» 4° Des petits cristaux de *topaze* roses, jaunes et blancs, fort brillants.

» 5° Des fragments cristallins d'*apatite*; ils sont d'une couleur verte et presque complétement transparents. D'après la forme des fragments, ils sont évidemment de l'apatite et non pas de la fluorine; d'ailleurs, ils n'ont pas l'éclat de l'émeraude ni la teinte pâle du béryl.

» 6° Quelques rares *diamants* qui sont faciles à reconnaître par leur forme cristalline. Les uns montrent des cristaux presque ronds, à cent quarante-quatre faces et plus; au microscope, ces faces paraissent noires par réflexion et transparentes par transmission. Ils se distinguent aisément des grains blans de topaze, en premier lieu par leur cristallisation, leurs formes rondes, à multiplicité de faces, ensuite parce qu'ils paraissent moins brillants que les topazes. J'ai estimé la quantité de diamants dans ce sable à environ 1 sur 1500. Les cristaux en sont complétement isolés, très-nets et très-petits.

» J'ai soumis aussi à l'examen microscopique un échantillon du sable volcanique de l'île Bourbon. Il se compose essentiellement de basalte gris-noir, contenant des fragments d'oxyde magnétique disséminés dans sa masse. Il est mêlé avec un assez grand nombre de grains de topaze jaune, plus ou moins roulés et très-brillants. »

A 5 heures, l'Académie se forme en comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie. E. C.